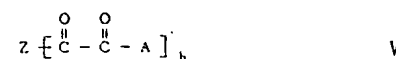
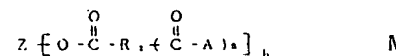
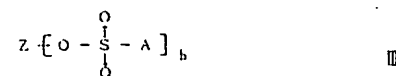
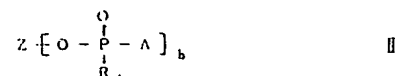
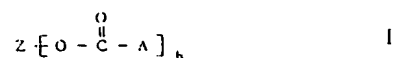


**(54) PRODUCTION OF AMIDE RESIN EXPANSION MOLDED ARTICLE**

(11) 62-156142 (A) (43) 11.7.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 61-292750 (22) 9.12.1986  
 (71) MITSUBISHI MONSANTO CHEM CO (72) ISAO NAGAYA(1)  
 (51) Int. Cl. C08J9/04, C08G69/14, C08G69/16

**PURPOSE:** To obtain the titled molded article by incorporating either or both of polymerization catalyst-contg.  $\omega$ -lactam melt and polymerization cocatalyst-contg. one with an aromatic polyamide soluble therein to carry out injection or casting into a mold.

**CONSTITUTION:** Either or both of (A) a melt prepared by adding a polymerization catalyst (e.g. alkali metal, alkaline earth metal) to  $\omega$ -lactam followed by warming and (B) a second melt prepared by adding at least one kind of polymerization cocatalyst selected from compounds of formula I-V [A is halogen or of formula VI (Y is 3~11C alkylene); a is 1~3; b is  $\geq 1$ , R<sub>1</sub> is alkyl, aralkyl, etc., R<sub>2</sub> is poly ( $\leq 2$ ) valent hydrocarbon group having hydrocarbon group and ether bond, Z is polyether with a minimum molecular weight 2,000, etc.], respectively, and ingredient(s), etc., followed by warming, is incorporated with an aromatic polyamide soluble in  $\omega$ -lactam, and a foaming agent is added to either or both of the above components A and B to rapidly blend the both components A and B, the resultant blend being injected or cast into a mold, thus obtaining the objective expansion molded article with a pore content 0.1~90%.

**(54) PRODUCTION OF FOAM**

(11) 62-156143 (A) (43) 11.7.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-299383 (22) 28.12.1985  
 (71) IDEMITSU PETROCHEM CO LTD (72) HIDETOSHI SHIMADA(2)  
 (51) Int. Cl. C08J9/14

**PURPOSE:** To obtain a foam in high efficiency, suitable for thermal insulating materials, cushioning materials, etc., by treatment with a liquid halogenated hydrocarbon of a specific copolymer prepared from, as essential raw materials, isobutylene-contg. hydrocarbon mixture and maleic acid (anhydride).

**CONSTITUTION:** (A) A hydrocarbon mixture containing isobutylene, consisting mainly of 4C hydrocarbon or 4C and 3C hydrocarbons (e.g. butane-butylene fraction derived from naphtha cracking) and (B) maleic acid (anhydride) or (C) maleic acid (anhydride), styrene and/or acrylic ester are brought to copolymerization using a solvent soluble for the resulting copolymer (e.g. acetone). The resulting reaction product is treated with a liquid halogenated hydrocarbon (e.g. methyl chloride, methylene chloride), thus obtaining the objective foam.

**(54) CURABLE RUBBER COMPOSITION**

(11) 62-156144 (A) (43) 11.7.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-298082 (22) 28.12.1985  
 (71) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (72) YASUHIKO TAKEMURA(3)  
 (51) Int. Cl. C08L9/02, C08L27/08

**PURPOSE:** To obtain the titled composition outstanding in both gasoline and gasohol resistances, etc., suitable for fuel hoses of automobile, by blending  $\alpha,\beta$ -unsaturated nitrile-conjugated diene copolymer rubber and/or hydrogenated product therefrom, fluororubber, etc., in specified proportion.

**CONSTITUTION:** The objective composition can be obtained, by blending (A) an  $\alpha,\beta$ -unsaturated nitrile-conjugated diene copolymer rubber and/or hydrogenated product therefrom prepared from (i) 10~60wt% of an  $\alpha,\beta$ -unsaturated nitrile, (ii) 15~90wt% of a conjugated diene and (iii) 0~75wt% of another ethylenic unsaturated compound copolymerizable therewith (B) at least one kind of rubber selected from a group of rubbers except fluororubbers and acrylic ones (e.g. hydrin rubber) and (C) a vinylidene fluoride resin in such weight ratios as to be A/B 99.9/0.1~70/30 and (A+B)/C = 95/5~40/60.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-156144

(43)Date of publication of application : 11.07.1987

(51)Int.Cl.

C08L 9/02

C08L 27/08

(21)Application number : 60-298082

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO  
LTD

(22)Date of filing : 28.12.1985

(72)Inventor : TAKEMURA YASUHIKO  
ZEN SHINICHIRO  
ZAMA YOSHIAKI  
NOBUYO KOJI

## (54) CURABLE RUBBER COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled composition outstanding in both gasoline and gasohol resistances, etc., suitable for fuel hoses of automobile, by blending  $\alpha, \beta$ -unsaturated nitrile-conjugated diene copolymer rubber and/or hydrogenated product therefrom, fluororubber, etc., in specified proportion.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained, by blending (A) an  $\alpha, \beta$ -unsaturated nitrile-conjugated diene copolymer rubber and/or hydrogenated product therefrom prepared from (i) 10W60wt% of an  $\alpha, \beta$ -unsaturated nitrile, (ii) 15W90wt% of a conjugated diene and (iii) 0W75wt% of another ethylenic unsaturated compound copolymerizable therewith (B) at least one kind of rubber selected from a group of rubbers except fluororubbers and acrylic ones (e.g. hydrin rubber) and (C) a vinylidene fluoride resin in such weight ratios as to be A/B 99.9/0.1W70/30 and (A+B)/C=95/5W40/60.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-156144

⑮ Int. Cl.

C 08 L 9/02  
27/08

識別記号

LBJ  
LEM

庁内整理番号

6714-4J  
7602-4J

⑯ 公開 昭和62年(1987)7月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑰ 発明の名称 加硫可能なゴム組成物

⑱ 特 願 昭60-298082

⑲ 出 願 昭60(1985)12月28日

⑳ 発 明 者 竹 村 泰 彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内  
㉑ 発 明 者 膳 信 一 郎 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内  
㉒ 発 明 者 座 間 義 明 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内  
㉓ 発 明 者 延 与 弘 次 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内  
㉔ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号  
㉕ 代 理 人 弁理士 奥山 尚男 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

加硫可能なゴム組成物

## 2. 特許請求の範囲

α、β-不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体  
ゴムおよび/またはその水素化物(Ⅰ)と、フッ素  
ゴム、アクリル系ゴムを除くその他のゴムの群から  
選ばれた少なくとも1種のゴム(Ⅱ)、およびフッ  
化ビニリデン樹脂(Ⅲ)を含有し、(Ⅰ)/(Ⅱ)  
の重量比が99.9/0.1~70/30、かつ{(Ⅰ)+  
(Ⅱ)}/(Ⅲ)の重量比が95/5~40/60である  
ことを特徴とする加硫可能なゴム組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## a. 産業上の利用分野

本発明は、耐ガソリン性、耐ガソホール性、耐サ  
ワガソリン性、耐サワガソホール性、耐圧縮永  
久歪性にすぐれ、さらに優れた耐熱性を有する加硫  
可能なゴム組成物に関する。

## b. 従来の技術

近年、自動車において、耐ガソリン性ゴムからな

る部品が使用される雰囲気は、排出ガス規制対策や、  
性能向上を目的としたエンジンなどの改良の結果、  
ますます高温となる傾向にあり、耐熱性に優れた耐  
ガソリン(油)性ゴムが求められている。さらに、ガ  
ソリンが酸化されてサワガソリン(ガソリンが酸  
化されてパーオキサイドを含むガソリンのことを言  
う。詳しくはA.Nersasian; Rubber and Plastics News  
June 26(1978)に記載されている。)が発生し、ゴ  
ムを劣化させるという問題が生じている。

さらに世界的な原油需給の逼迫により、ガソリン  
にアルコールを混合することが試みられるようになって  
きた。このアルコール混合ガソリン(ガソホー  
ル)も、通常のガソリン同様に酸化されて、サワ  
ガソホールが発生し、ゴムを劣化させるという問題  
がある。従来、耐ガソリン性ゴムとして、ブタジ  
エン-アクリロニトリルゴムが、ホース、ガスケット、  
O-リング、パッキン、オイルシールなどの用途に  
広く使用されている。

## c. 発明が解決しようとする問題点

しかしながら、ブタジエン-アクリロニトリルゴ

ムは、耐熱性が劣り、さらに耐サワーガソリン性も不十分であるため、前記のように高温でガソリンと接触する環境において充分な信頼性を有するゴム部品を得ることは困難である。

これを改良する方法として、ブタジエン-アクリロニトリルゴムとポリ塩化ビニルとのブレンド物を使用することによって、耐サワーガソリン性、耐オゾン性の改良を行うことが知られているが（特開昭55-89838号）、これによると耐熱性が改良されず、さらに耐ガソホル性も十分とはいえない。

またブタジエン-アクリロニトリルゴムの水素化を行なうことにより、耐サワーガソリン性、耐熱性の改良を行なうことが知られている（特開昭57-70135号）が、これによると、圧縮永久歪性が悪くなり、また耐熱性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソホル性も十分とはいえない。

本発明者らは、耐ガソリン性、耐ガソホル性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソホル性に優れ、さらに耐圧縮永久歪性および耐熱性を有するゴム材料を得るべく鋭意検討した結果、 $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和ニト

リル-共役ジエン系共重合体ゴムおよび／またはその水素化合物と、フッ素ゴム、アクリル系ゴムを除くその他のゴムから選ばれた少なくとも1種のゴムおよびフッ化ビニリデン樹脂との混合物からなる加硫ゴム組成物が、耐熱性、耐ガソリン性、耐サワーガソリン性、耐圧縮永久歪性に優れるのみならず、新しい要求性能である耐ガソホル性、耐サワーガソホル性にも優れ、さらに良好な引っ張り強さ、伸びおよび耐ガソリン性と耐寒性のバランスを有することを発見し、本発明に到達した。

#### d. 問題点を解決するための手段

すなわち、本発明は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムおよび／またはその水素化合物（Ⅰ）と、フッ素ゴム、アクリル系ゴムを除くその他のゴムの群から選ばれた少なくとも1種のゴム（Ⅱ）、およびフッ化ビニリデン樹脂（Ⅲ）とを含有し、（Ⅰ）／（Ⅱ）の重量比が99.9／0.1～70／30かつ（（Ⅰ）＋（Ⅱ））／（Ⅲ）の重量比が95／5～40／60であることを特徴とする加硫可能なゴム組成物を提供するものである。

本発明に用いられる $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムは、 $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和ニトリル（(A)成分）10～60重量％、共役ジエン（(B)成分）15～90重量％および前記A、B成分と共重合可能な他のエチレン性不飽和化合物（(C)成分）0～75重量％（ただし(A)＋(B)＋(C)＝100重量％）の重組成を有する多元共重合体ゴムである。

本発明に用いられる $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴム（Ⅰ）は(A)、(B)および(C)成分とからなるが、前記(A)の成分の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリルの具体例としては、アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -フルオロアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタグリロニトリルなどがあるが、この中でも特にアクリロニトリルが好ましい。

前記(B)成分である共役ジエンとしては、ブタジエン-1,3、2-クロロブタジエン-1,3、2-メチルブタジエン-1,3などがあるが、この中でも特にブタジエン-1,3が好ましい。

前記(C)成分としては、必要に応じ種々の化合物

を使用することができるが、その例としては、2-シアノエチルアクリレート、3-シアノプロピルアクリレート、4-シアノブチルアクリレートなどの（メタ）アクリル酸シアノ置換アルキルエステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、イソアミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、2-メチルペンチルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-デシルアクリレート、*n*-ドデシルアクリレート、*n*-オクタデシルアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-（*n*-プロポキシ）エチルアクリレート、2-（*n*-ブトキシ）エチルアクリレート、3-メトキシプロピルアクリレート、2-（*n*-プロポキシ）プロピルアクリレート、2-（*n*-ブトキシ）プロピルアクリレートなどのアクリル酸アルコキシ置換アルキルエステル、メチルメタクリレート、オクチルメタクリ

レートなどのメタクリル酸アルキルエステル、メチルビニルケトンのようなアルキルビニルケトン、ビニルエチルエーテル、アリルメチルエーテルなどのビニルおよびアリルエーテル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-ペンテン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのカルボキシル基含有化合物、1, 1-ジヒドロベルフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1, 1, 5-トリヒドロベルフルオロヘキシル(メタ)アクリレート、1, 1, 2, 2-テトラヒドロベルフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1, 1, 7-トリヒドロベルフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジヒドロベルフルオロオクチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジヒドロベルフルオロデシル(メタ)アクリレートなどの含フッ素アクリル酸エステル、アリルグリジジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有化合物、ビニルベンジルクロリド、ビニルベンジルプロミド、

2-クロルエチルビニルエーテル、ビニルクロルアセテート、ビニルクロルプロピオネート、アリルクロルアセテート、アリルクロルプロピオネート、2-クロルエチルアクリレート、2-クロルエチルメタクリレート、クロルメチルビニルケトン、2-クロルアセトキシメチル-5-ノルボルネンなどの活性ハロゲン含有化合物、1-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有化合物、(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの第三級アミノ基含有単量体、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのビニルアミドおよびエチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、酢酸ビニル、アルキルフマレートなどが挙げられる。この中でも特に(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

前記(A)成分が10重量%未満では、組成物の耐油

性が悪化し好ましくない。また前記(A)成分が60重量%以上では、組成物の加工性が悪化し好ましくない。好ましくは20~50重量%である。

前記(B)成分が15重量%未満では、組成物の耐寒性が悪化し好ましくない。好ましくは30~90重量%、特に好ましくは50~90重量%である。

さらに前記(C)成分は、75重量%を越えると、(A)(B)成分が少なくなりすぎ好ましくない。好ましくは25重量%以下である。

前記 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムは、通常のラジカル重合触媒を用いた乳化重合により製造することができる。

前記水素化物は、乳化重合あるいは溶液重合で製造される $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムを、通常の方法(例えば特公昭45-39275、特開昭50-71681、G82070023などに記載された方法)によって、該ゴム中の共役ジエン単位部分を水素化したものであり、重合体連鎖中において共役ジエン単位部分の水素化度は10%以上、好ましくは30%以上、特に好ましくは50%以上である。

本発明のゴム組成物は、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムの水素化物を使用した場合、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムを使用した場合に比べてさらに耐寒性、耐熱性、耐ガソリン性、耐ガソール性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソール性に優れる。

本発明に用いられるフッ素ゴム、アクリル系ゴムを除くその他のゴムの群から選ばれた少なくとも1種のゴム(II)は、クロロブレンゴム、ヒドリンゴム、クロルスルホン化ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、シリコンゴム、エチレン-プロピレン(ジエン)ゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、イソブレンゴム、天然ゴムなどが挙げられ、このうち例えばヒドリンゴム、シリコンゴムを用いた場合は耐寒性改良に効果があり、特に好ましくはヒドリンゴムである。

次に、本発明に使用されるフッ化ビニリデン樹脂(III)は、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロペン、ペンタフルオロプロペン、トリフルオロエチレン、トリフルオロク

ロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルフルオライド、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブタジエン、スチレンもしくはアクリル酸エステルなどの1種または2種以上の共重合体であり、かつそのフッ化ビニリデン含量は、90モル%以上、好ましくは95モル%以上である。フッ化ビニリデン含量が90モル%未満では、耐ガソリン性、耐ガソホル性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソホル性の点で好ましくない。なお上記フッ化ビニリデン樹脂（Ⅲ）は、特に制限されないが、好ましくは重合度100～100,000のものが用いられる。

このように、本発明のゴム組成物は、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムおよび/またはその水素化物（Ⅰ）とフッ素ゴム、アクリル系ゴムを除くその他のゴムの群から選ばれた少なくとも1種のゴム（Ⅱ）およびフッ化ビニリデン樹脂（Ⅲ）を含有し、それら（Ⅰ）／（Ⅱ）の重量比が99.9／0.1～70／30であり、かつ（（Ⅰ）+（Ⅱ））

／（Ⅲ）の重量比が95／5～40／60である。

ゴム（Ⅱ）の使用量は、ゴム混合物（（Ⅰ）+（Ⅱ））100重量部中多くとも30重量部未満であり、30重量部以上では耐サワーガソリン性、耐サワーガソホル性などが悪化する。好ましくは20重量部以下である。また0.1重量部未満では耐寒性改良などの硬化が得られない。

またフッ化ビニリデン樹脂（Ⅲ）の使用量は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムまたはその水素化物（Ⅰ）とその他のゴム（Ⅱ）およびフッ化ビニリデン樹脂（Ⅲ）の混合物100重量部中少なくとも5重量部であり、5重量部未満では耐ガソホル性、耐熱性、耐サワーガソリン性改良の効果が見られず、好ましくは10重量部以上である。

上記混合物中のフッ化ビニリデン樹脂（Ⅲ）の量が増えるにしたがって、加工性が悪くなり、またコストが上昇するので使用量の上限はおのずと決まり、通常60重量部以下、好ましくは50重量部以下であり、特に好ましくは40重量部以下である。

本発明の組成物中のゴム（Ⅰ）、ゴム（Ⅱ）およ

びフッ化ビニリデン樹脂（Ⅲ）の使用割合は、使用目的、要求性能に応じて前記の範囲内で適宜決定することができる。

本発明のゴム組成物には、通常の配合薬品、例えば補強剤、充填剤、可塑剤、離型剤、軟化剤、安定剤などが配合される。この中で可塑剤としては、ポリエーテル・エステル系化合物、トリブトキシエチルホスフェート、トリ（2-エチルヘキシル）ホスフェートなどのリン酸誘導体化合物、ジ（ブトキシ・エトキシ・エチル）アジベートなどのアジピン酸誘導体化合物などが好適に使用できる。

充填剤としては、カーボンブラックの他に、通常の白色充填剤も使用でき、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリンクレー、パイロフィライトクレーなどのケイ酸アルミニウム、タルク、マイカなどのゲイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、水酸化アルミニウム、ケイ酸、硫酸バリウムなどが使用できる。

これら添加剤は、予めゴム（Ⅰ）とゴム（Ⅱ）の混合物に配合したのち、フッ化ビニリデン樹脂（Ⅲ）

と混合することでもでき、またゴム（Ⅰ）と（Ⅱ）およびフッ化ビニリデン樹脂（Ⅲ）とを混合したのち配合することでもできる。

本発明の組成物の混合方法は特に制限はないが、例えば次のような方法を用いることができる。

（イ）ロール、パンバリーミキサー、インターミキサーなどの混合機を用いて、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムおよび/またはその水素化物（Ⅰ）と、フッ素ゴム、アクリル系ゴムを除くその他のゴム（Ⅱ）を混合したのち、次にフッ化ビニリデン樹脂（Ⅲ）を混合する方法

（ロ） $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムおよび/またはその水素化物（Ⅰ）とフッ素ゴム、アクリル系ゴムを除くその他のゴム（Ⅱ）およびフッ化ビニリデン樹脂（Ⅲ）とを、ロール、パンバリーミキサー、インターミキサーなどの混合機を用いて一度に混合する方法  
などが挙げられる。

ロール、パンバリーミキサー、インターミキサーを用いて、ゴム（Ⅰ）と（Ⅱ）の混合物とフッ化ビ

ニリデン樹脂 (Ⅲ) を混合する場合、高温にて具体的には150 ~ 250 °Cで、好ましくは150 °C ~ 200 °Cにて行なう。混合温度が250 °Cをこえると、ゴムが劣化して好ましくなく、150 °C未満だとブレンド状態が不十分で物性が低下する。架橋剤は上記ブレンド物を冷却してから添加する。

また、特に可塑剤としてリン酸誘導体化合物を使用した場合には、高温にて混合することもでき、通常の方法によっても混合することもできる。

本発明のゴム組成物は、通常の架橋方法によって容易に架橋物が得られる。架橋に際しては、硫黄、チウム系などのいわゆる加硫剤や、有機過酸化物などの一般のジエン系ゴム (スチレン-ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴムなど) に使用される架橋剤を好適に使用することができる。

#### e. 実施例

以下、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これら実施例に制約されるものではない。

性、耐サワーガソール性を下記の方法にて評価した。

#### 耐サワーガソリン性

ラウロイルパーオキサイド2.5gを、Fuel C (イソオクタン: トルエン = 1 : 1 (容積比) の混合溶剤) 97.5g に溶かした液に、試験片を40°Cで72時間浸漬することを1サイクルとし、各サイクル毎に試験片を取り出した。取り出した試験片を100 °Cで15時間減圧乾燥したのち、180度折り曲げ、亀裂の発生状態を観察した。

#### 耐サワーガソール性

Fuel Cの代わりに、Fuel Cとエタノールの混合溶剤 (容積比で、Fuel C: エタノール = 80:20) を用いた以外は、耐サワーガソリン性の評価法と同様に評価した。

評価結果を表-3に示した。

表-3の結果から、本発明のゴム組成物は、耐ガソリン性、耐ガソール性、耐サワーガソリン性、耐サワーガソール性、耐圧縮永久歪性、耐熱性に優れ、さらに引っ張り強さ、伸び、耐ガソリン性-

実施例1~5および比較例1~2

表-1に示した $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムおよび/またはその水素化物 (I) とフッ素ゴム、アクリル系ゴムを除くその他のゴムの群から選ばれた少なくとも1種のゴム (II) およびポリフッ化ビニリデン (以下「PVDF」という (III) のブレンド組成物について、表-2に示した配合処方にしたがって、あらかじめ $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体ゴムおよび/またはその水素化物 (I) とその他のゴムの群から選ばれた少なくとも1種のゴム (II) に補強剤、充填剤、可塑剤、離型剤等をバンバリーミキサーにて配合したのち、170 °Cのロールにてフッ化ビニリデン樹脂 (III) をブレンドした。このブレンド物を室温まで冷却後、架橋剤をロールにて加えた。

得られた配合物を表-2下段に示した条件にしたがいプレスキュアーし、得られた架橋ゴムの特性をJIS K 6301にしたがって測定した。

また実施例1~5および比較例1~2によって得られたゴム組成物試料について、耐サワーガソリン

耐寒性のバランスに優れた加硫ゴム組成物を提供し得ることがわかる。

#### f. 発明の効果

本発明のゴム組成物は、耐ガソリン性、耐サワーガソリン性、耐圧縮永久歪性、耐熱性に優れ、さらに新しい要求性能である耐ガソール性、耐サワーガソール性にも優れ、また良好な引っ張り強さ、伸び、耐寒性を有しているため、自動車の燃料系ホースをはじめとして、燃料油、作動油、潤滑油などに接触する各種ホース類、ダイヤフラム類、ガスケット、Oリング、オイルシールなどの各種シール材、また製鉄用、紡績用、印刷用、製紙用、染色用などの耐油性、耐溶剤性を必要とする各種ロールあるいはタイミングベルトなどの伝動ベルト、コンベアベルト、チェーンテンショナー、オイルグンバーなどに使用することができる。特に耐サワーガソリン性、耐サワーガソール性に優れるという特徴を活かし自動車の燃料系ホース用ゴムとして好適に使用することができる。

表 - 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
共重合体ゴム (I) (重量部)	65	40	85	65	65	95	50
(A) 成分							
組    アクリロニトリル	50	20	45	45	35	50	45
(B) 成分							
成    ブタジエン-1, 3	50	75	25	55*d	65*e	50	30
重    2-メチルブタジエン-1, 3							
量    (C) 成分							
%    n-ブチルアクリレート			25				25
			5				
		5					
1. 1-ジヒドロベルフルオロエチルアクリレート							
2-シアノエチルアクリレート							
ゴム (II) (重量部)							
ヒドリンゴム	5	10			5		
シリコンゴム			5			5	
クロソルホン化ポリエチレン				5			40
フッ化ビニリデン樹脂 (III) (重量部)							
PVDF	30*a	50*a	10*b	30*a	30*a	0	10*c
配 合 処 方 番 号 (表-2 参照)	a	b	c	d	e	f	g

\*a) ポリフッ化ビニリデン: ベンウォルト社製: JSR KYNAR 731

\*b) フッ化ビニリデン (91モル%) / ヘキサフルオロプロピレン (4モル%) / テトラフルオロエチレン (5モル%) 共重合体樹脂

\*c) フッ化ビニリデン (80モル%) / ヘキサフルオロプロピレン (20モル%) / 共重合体エラストマー

\*d) 水素化度 90%

\*e) 水素化度 95%

表 - 2

配 合 処 方 番 号	a	b	c	d	e	f	g
ポ リ マ ー (重量部)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
酸化亜鉛	4.0	3.0	5.0	4.0	2.0	5.0	3.0
一酸化鉛							
四酸化三鉛	0.3	0.5			0.3		
酸化マグネシウム					10.0		
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
FEFカーボンブラック*1	20.0	20.0	30.0	20.0	20.0	60.0	15.0
SRFカーボンブラック*2							15.0
RS-700 *3	10.0						10.0
TBXP *4		20.0		10.0			
TP-95 *5			10.0		10.0	10.0	
促進剤 TT *6	1.0	1.0	1.5	1.5		1.5	1.5
TEET *7				1.0			
M *8				0.5			
CZ *9	1.5	1.5	2.0			2.0	2.0
ノクセラー22 *10	0.3	0.3			0.3		
Talc *11					2.5		
硫 黄	0.4	0.4	0.5	0.5		0.5	0.7
パーオキサイド *12					7.5		
TC-8 *13			0.1			0.1	
プ レ ス キ ュ ア ー 条 件	170℃×20分	170℃×20分	170℃×20分	170℃×20分	170℃×20分	160℃×20分	170℃×20分



表 - 3

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
<b>架橋ゴムの性質</b>							
引張り強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	193	250	146	314	290	240	210
伸 び ( % )	310	240	225	540	510	400	265
硬 さ (JIS-A)	73	75	65	80	77	76	72
<b>耐ガンソリン性 (Fuel. c. 40℃ × 48時間浸漬後)</b>							
Δ V ( % )	+21	+31	+28	+26	+31	+34	+52
<b>耐ガンソール性 (Fuel C/エタノール=80/20 溶液、40℃ × 48時間浸漬)</b>							
Δ V ( % )	+40	+49	+47	+40	+50	+58	+85
<b>耐サワーガンソリン性 (ラウロイルパーオキサイド 2.5% 含有 Fuel C、40℃ × 72時間 × n サイクル浸漬後)</b>							
n = 3 (3 サイクル)	NC	NC	NC	NC	NC	亀裂発生	NC
n = 10 (10 サイクル)	NC	NC	NC	NC	NC	亀裂発生	亀裂発生
<b>耐サワーガンソール性 (ラウロイルパーオキサイド 2.5% 含有 Fuel C/エタノール 80/20 溶液、40℃ × 72時間 × n サイクル浸漬後)</b>							
n = 3 (3 サイクル)	NC*	NC	NC	NC	NC	亀裂発生	亀裂発生
n = 6 (6 サイクル)	NC	NC	NC	NC	NC	亀裂発生	亀裂発生
n = 10 (10 サイクル)	NC	亀裂発生	NC	NC	NC	亀裂発生	亀裂発生
<b>耐熱老化性 (120℃ × 72時間空気熱老化)</b>							
引張り強さ変化率 ( % )	+4	+3	+7	+5	+7	+8	+5
伸び変化率 ( % )	-15	-14	-22	-17	-21	-36	-25
硬さ変化率 (JIS-A)	+3	+5	+3	+5	+4	+8	+7
<b>耐寒性: 衝撃脆化試験</b>							
Tb (℃)	-30	-47	-28	-55	-59	-21	-2
<b>圧縮永久ひずみ試験 (120℃ × 70時間)</b>							
CS ( % )	20	42	35	38	24	21	50

\* NC: 亀裂なし

表 - 2 において

- 1) ファーストエクスクルーディングファーネスブラック
- 2) セミレインフォーシングファーネスブラック
- 3) ポリエーテルエステル系可塑剤: アデカアーガス化学製
- 4) トリブトキシエチルホスフェート
- 5) ジー (ブトキシ・エトキシ・エチル) アジベート
- 6) テトラメチルチウラムジスルフィド
- 7) テトラエチルチウラムジスルフィド
- 8) 2-メルカプトベンゾチアゾール
- 9) N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド
- 10) 2-メルカプトイミダゾリン
- 11) トリアリルイソシアスレート
- 12) バークドックス 14/40: 化薬ヌーリー製
- 13) 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ターシャリブチルパーオキシ) ヘキサン